

УДК 621.729

А.Л. Голозубов, к.т.н., доц.

А.А. Голозубова, нач. НИС

Э.Е. Гречанников, к.ф.-м.н., доц.

*Мозырский государственный педагогический университет имени И.П.**Шамякина*

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Изложены результаты использования технологии нанесения тонкопленочных кремнийсодержащих покрытий, осаждаемых из низкотемпературной дуговой плазмы при атмосферном давлении, для упрочнения металлических поверхностей металлообрабатывающего инструмента. Приведены данные по усовершенствованию технологического процесса за счет введения дополнительных неорганических реагентов

Ключевые слова: *кремнийсодержащие покрытия, дуговая плазма*

Постановка проблемы. Защитные покрытия, наносимые существующими методами упрочнения, как правило, требуют последующей механической обработки упрочненной поверхности, что часто затруднено ее высокой твердостью, вязкостью, или другими специфическими свойствами, а также возможностью отслоения покрытия от подложки в процессе обработки. Поэтому разработка новых методов упрочнения деталей, исключаяющих последующую механическую обработку на финишных стадиях изготовления, является актуальной задачей. Улучшить показатели шероховатости поверхности и повысить ее триботехнические свойства позволяет нанесение износостойких тонкопленочных покрытий (ТП) толщиной до 2 мкм из дуговой плазмы. Высокая точность нанесения ТП по толщине (до 0,3 мкм), позволяет применять разработанный технологический процесс для упрочнения контактирующих поверхностей прецизионных узлов трения, штамповой оснастки, режущего инструмента и других деталей, не допускающих последующей механической обработки из-за высоких требований к точности изготовления, геометрии поверхности, условиям сборки.

Изложение основного материала. Ценным свойством тонких, прозрачных в оптическом диапазоне ТП, является возможность точного контроля их толщины по интерференционной картине. В

отличие от других способов данная технология обеспечивает получение пленок равной толщины на поверхностях сложной конфигурации с заданной степенью точности. Способ обеспечивает нанесение равномерного по толщине упрочняющего покрытия на внутренние поверхности сквозных отверстий малого диаметра, что практически невозможно с использованием традиционных методов. Наиболее эффективно нанесение ТП на металлические подложки, имеющие высокую твердость, так как в данном случае отсутствует механизм разрушения, связанный с проламыванием покрытия из-за пластической деформации поверхностных слоев подложки при передаче через более прочное покрытие высоких удельных нагрузок. Использование дуговой плазмы для нанесения ТП позволяет применять термоупрочненные подложки вследствие ограниченного термического воздействия плазменной струи, исключающего последующее деформирование и разупрочнение деталей.

Нанесение ТП из дуговой плазмы с применением металлоорганических соединений (МОС) является новым направлением в технологии нанесения защитных и декоративных покрытий и отличается от известных технологических процессов простотой и надежностью, связанных со способом подачи МОС в плазму – в паровой фазе. Физической основой метода получения ТП из МОС является их способность выделять чистые вещества или их соединения в конденсированной фазе в результате воздействия различных видов энергии. Достоинствами метода термического разложения МОС для получения ТП являются: ведение процесса при атмосферном давлении; получение покрытий широкого спектра: окислов, нитридов, карбидов, а также их сочетаний в различных пропорциях; нанесение покрытий одинаковой толщины на горизонтальные и вертикальные поверхности сложной конфигурации; высокая адгезия получаемых ТП; высокая производительность процесса.

Дуговые плазмотроны имеют небольшой вес и малые размеры, что позволяет широко использовать их в ремонтных и монтажных условиях. Недостаток дуговых плазмотронов – эрозия катода и присутствие ее продуктов в плазменной струе. Основной мерой борьбы с этим недостатком является изготовление катодов из тугоплавких металлов (например, вольфрама).

Преимущества дуговых плазмотронов: высокая удельная мощность (102–107 Вт); достижение высоких температур (10–25*10³ К); высокая скорость истечения плазмы (1–104 м/с); хорошая управляемость энергетическими, тепловыми, газодинамическими параметрами и возможность автоматизации; отсутствие ограничений

по размерам и массе обрабатываемых деталей; незначительный разогрев подложки; возможность проведения процесса при атмосферном давлении.

Учитывая способ подачи МОС в реакционную камеру плазмотрона – парообразное состояние, – наиболее приемлемым является дуговой плазмотрон косвенного действия. Генерируемая в таком плазмотроне плазма свободно истекает из канала, что обеспечивает некоторый промежуток времени, 10^{-1} – 10^{-3} с, необходимый и достаточный для протекания процесса термического разложения МОС (10^{-5} – 10^{-7}) [3].

Технологический процесс относится к способу защиты металлических поверхностей от износа путем нанесения упрочняющего тонкопленочного кремнийсодержащего покрытия осаждением из дуговой аргоновой плазмы при атмосферном давлении.

Тонкопленочное покрытие наносится из реакционно-способной плазмы, генерируемой дуговым плазмотроном для нанесения плазмохимических покрытий [1], содержащей продукты пиролиза кремнийсодержащих органических жидкостей, в результате протекания гетерогенной реакции осаждения тонкопленочного покрытия из газовой фазы на металлическую подложку, имеющую более низкую температуру. В результате такого характера образования и роста получаемое покрытие имеет химический состав, отличный от стехиометрического, и содержит в своем составе оксиды, карбиды и нитриды кремния, соотношение между которыми зависит от состава реакционной плазмы и режимов нанесения покрытия (в первую очередь, температурных условий осаждения). Получаемое тонкопленочное кремнийсодержащее покрытие не имеет кристаллического строения и представляет собой аморфную (стеклообразную) структуру. Кроме этого, высокие скорости охлаждения, способствующие аморфизации тонкопленочного покрытия, приводят к образованию искаженной, фрагментированной структуры, имеющей высокую степень несовершенств. Осаждение из газовой фазы по механизму конденсации пар–жидкость–кристалл позволяет достичь высокой адгезии и сплошности наносимого тонкопленочного покрытия.

Известен способ нанесения тонкопленочного покрытия на металлические изделия [2], недостатком которого является пониженное содержание в тонкопленочном покрытии нитридов и карбидов кремния (от 5 до 7 %) из-за недостаточного содержания атомарного азота и углерода в составе реакционной смеси в результате пиролиза полиорганосилазана, и как следствие невысокая микротвердость (от 7,5 до 12 ГПа) и износостойкость покрытия.

Задачей усовершенствования технологии является повышение микротвердости (от 22 до 27 ГПа) и износостойкости покрытия путем увеличения содержания в составе покрытия нитридов и карбидов кремния (от 70 до 90 %) за счет увеличения содержания атомарного азота и углерода в составе реакционно-способной плазмы. Этого можно достичь путем введения в дуговую плазму, содержащую продукты пиролиза полиорганосилазана, дополнительных неорганических реагентов, например, аммиака и изопропилового спирта в соотношении соответственно 10:1:1, в результате пиролиза которых образуется реакционно-способный атомарный азот и углерод. Для решения поставленной задачи в дуговую низкотемпературную аргоновую плазму, содержащую продукты пиролиза полиорганосилазана – углерод, водород, кремний, азот, кислород, вводятся дополнительные неорганические реагенты – аммиак и изопропиловый спирт для увеличения содержания в составе покрытия нитридов и карбидов.

В процессе экспериментальных исследований тонкопленочное покрытие наносилось на поверхности подложек из твердого сплава ВК 8, стали У8А, 5ХНМ. Подложка ВК8 принималась из условий измерения микротвердости.

Предварительно поверхность подложки обрабатывалась до шероховатости $Ra \leq 0,2$, что соответствует чистовой шлифовке с последующим полированием поверхности. Тонкопленочное покрытие наносилось по двум вариантам:

- в качестве реагента использовался полиорганосилазан;
- в качестве реагентов использовались: полиорганосилазан, аммиак и изопропиловый спирт в соотношении 10:1:1 соответственно.

Нанесение тонкопленочных покрытий по двум вариантам производилось попарно на различные участки поверхности подложки с целью повышения точности проводимых измерений микротвердости. После обработки поверхности подложки исследовалась поверхностная микротвердость для двух вариантов нанесения тонкопленочного покрытия и химический элементный состав полученных покрытий.

Тонкопленочное покрытие наносилось на режимах по таблице 1.

Таблица 1

Режимы нанесения тонкопленочного покрытия
и параметры установки

Параметр	Значение
Используемый ток	Постоянный, прямой полярности
Номинальный ток, А	120

Пределы регулирования тока, А	80–140
Используемый газ	Аргон
Расход плазмообразующего газа, л/ч	40–100
Расход транспортирующего газа, л/ч	
- номинальный	2–6
- максимальный	10
Давление, МПа	
- номинальное	0,1–0,2
- максимальное	0,5
Номинальная мощность дуги, кВт	4–
Система охлаждения	Водяная
Номинальное давление воды в системе охлаждения, МПа	0,2–0,3
Расход воды, л/ч	300–400

Исходя из условий генерации плазмы и учитывая необходимость электрического управления током дуги в качестве источника питания, использовался серийно выпускаемый универсальный выпрямитель для дуговой сварки ВДУ-506. Для осцилляции дуги применялся блок поджига дуги БП-80-УХЛ-4. Для генерации реакционно-способной дуговой плазмы использовался дуговой плазмотрон для нанесения плазмохимических покрытий [1]. В качестве регуляторов-измерителей расходами газов использовались ротаметры с местными показаниями типа РМ. В качестве устройства для насыщения потока транспортирующего газа летучими реагентами (полиорганосилазаном, аммиаком и изопропиловым спиртом) использовался питатель, работающий по принципу продувания над поверхностью жидких реагентов транспортирующего газа – аргона. Управление концентрацией реагентов в плазменной струе обеспечивалось изменением расхода транспортирующего газа.

Ограничивающим условием верхнего предела регулирования транспортирующего газа являлось изменение характера истечения плазменной струи с ламинарного на турбулентный и переохлаждение реакционной плазмы. Экспериментально определено, что степень насыщения транспортирующего газа парами реагентов должна быть такой, чтобы его расход не превышал 10 л/ч.

Микротвердость тонкопленочного покрытия определялась с помощью микротвердомера "Bullermet" (Швейцария) – "Micromet-2" и "Buehler" (ФРГ) "Micromet-5100" с использованием индентора Кнупа.

Для определения химического элементного состава образцы исследовались методом РСМА на СЭМ "Nanolab-7" со спектром энергетической дисперсии EDS "Sistem 860".

Исследование химического элементного состава тонкопленочного покрытия показало, что при использовании в качестве реагента полиорганосилазана тонкопленочное покрытие имеет следующий состав:

Si – 60,84 %; O – 39,02 %; C – 0,14 %, т. е. для первого варианта нанесения тонкопленочное покрытие состоит преимущественно из оксида кремния.

При использовании в качестве реагентов полиорганосилазана, аммиака и изопропилового спирта в соотношении 10:1:1 соответственно, тонкопленочное покрытие имеет следующий химический элементный состав:

Si – 47,12 %; N – 25,3 %; C – 27,5 %; O – 0,08 %.

Измерения микротвердости образцов показали, что для тонкопленочного покрытия, нанесенного по первому варианту и содержащего преимущественно оксид кремния с небольшим (до 5 %) присутствием карбидов и нитридов кремния, микротвердость составила $H_{\mu k} = 7,58-9,2$ ГПа; для тонкопленочного покрытия на основе карбида и нитрида кремния с содержанием оксидов в пределах 3–7 % $H_{\mu k} = 20,0-24,8$ ГПа [3].

Повышение твердости и износостойкости упрочняющих тонкопленочных кремнийсодержащих покрытий позволило существенно улучшить качество наносимых покрытий, повысить стойкость упрочненных деталей, улучшить их эксплуатационные характеристики.

Наиболее информативным и достоверным методом испытаний является проведение натуральных испытаний в условиях реального производства. Производственные испытания лишены целого ряда недостатков, присущих лабораторным исследованиям (неадекватность принятых моделей и условий испытаний, трудности в воссоздании параметров реальных процессов, отсутствие возможности учета всего разнообразия различных факторов реальных процессов и их взаимовлияния и т. д.) и позволяют получить реальные данные о защитных свойствах покрытий, являясь, по сути, единственным объективным критерием их эксплуатационных свойств.

Для оценки эффективности введения дополнительных реагентов тонкопленочное покрытие наносилось на упрочняемые поверхности (кромки пуансонов и матриц) вырубных штампов для разделительной штамповки. Материал штампов сталь У8А, 5ХНМ. Штампуемый материал – сталь 12Х18Н10Т толщиной 1,5–2 мм.

Тонкопленочное покрытие наносилось по двум вариантам:

– в качестве реагента использовался полиорганосилазан;

– в качестве реагентов использовались: полиорганосилазан, аммиак и изопропиловый спирт в соотношении 10:1:1 соответственно.

Тонкопленочное покрытие наносилось на режимах по таблице 1.

Производственные испытания штампов, упрочненных по первому варианту, показали увеличение стойкости по сравнению с неупрочненными штампами в 1,5 раза.

Производственные испытания штампов, упрочненных по второму варианту, показали увеличение стойкости по сравнению с неупрочненными штампами в 2,5 раза. [3]

Таким образом, повышение твердости тонкопленочного покрытия за счет введения в состав реагента дополнительных веществ (аммиак и изопропиловый спирт) позволило значительно увеличить стойкость штамповой оснастки, что в условиях реального производства позволяет получить положительный экономический эффект.

Усовершенствованный технологический процесс относится к способам повышения долговечности и работоспособности различных металлических изделий, изделий триботехнического назначения, высоконагруженных деталей машин и механизмов, инструмента, технологической оснастки и др. за счет нанесения на их рабочие поверхности тонкопленочного износостойкого покрытия и может быть использован в машиностроительной и нефтеперерабатывающей отрасли.

Список использованной литературы:

1. Плазматрон для плазмохимического нанесения покрытий : пат. 2306 С1 ВУ, МКИ6 Н 05Н 1/26 / *А.Л. Голозубов, Э.М. Пархимович, О.В. Иванина, А.Р. Андреев* (РБ). – № 950023 ; Заявл. 10.01.1995 ; Оpubл. 16.03.1998 // Афіцыйны бюлетэнь. – Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь, 1998. – № 3. – С. 222.
2. Способ нанесения тонкопленочного покрытия на металлические изделия : пат. 2354743 РФ, МПК С23С8/38 РФ / *П.А. Тополянский, Н.А. Соснин, С.А. Ермаков* (RU) ; Заяв. ООО «НПФ «Плазмацентр». – № 2007119859/02 ; Заяв. 28.05.2007 ; опубл. 10.05.2009 // Реестр российских патентов / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2009.
3. *Голозубов А.Л.* Теоретические и технологические аспекты осаждения защитных тонкопленочных кремнийсодержащих покрытий из дуговой низкотемпературной плазмы при

атмосферном давлении / *А.Л. Голозубов*. – Мозырь : Изд. дом «Белый ветер», 2011. – 200 с.

ГОЛОЗУБОВ Андрей Леонидович – кандидат технических наук, доцент кафедры основ строительства и методики преподавания строительных дисциплин Мозырского государственного педагогического университета имени И.П. Шамякина.

Научные интересы:

– использование ресурсосберегающих технологий в машиностроении.

ГОЛОЗУБОВА Анна Алексеевна – начальник научно-исследовательского сектора Мозырского государственного педагогического университета имени И.П. Шамякина.

Научные интересы:

– ресурсосберегающие технологии в машиностроении.

ГРЕЧАННИКОВ Эдуард Евгеньевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики и методики преподавания физики Мозырского государственного педагогического университета имени И.П. Шамякина.

Научные интересы:

– технологий нанесения покрытий в машиностроении.

Статья поступила в редакцию

Голозубов А.Л., Голозубова Г.О., Гречанников Е.Е. Вдосконалення технології нанесення зміцнюючих тонкоплівкових кремнійвмісних покриттів, що осаджуються з дугової плазми за атмосферного тиску

Голозубов А.Л., Голозубова А.А., Гречанников Э.Е. Усовершенствование технологии нанесения упрочняющих тонкопленочных кремнийсодержащих покрытий, осаждаемых из дуговой плазмы при атмосферном давлении

Golozubov A.L., Golozubjva A.A., Grechannikov E.E. Improving the technology of thin film silicon deposition of hardening coatings deposited from the arc plasma at atmospheric pressure

УДК 621.729

Вдосконалення технології нанесення зміцнюючих тонкоплівкових кремнійвмісних покриттів, що осаджуються з дугової плазми за атмосферного тиску / А.Л. Голозубов, Г.О. Голозубова, Е.Е. Гречанников

Викладено результати використання технології нанесення тонкоплівкових кремнійвмісних покриттів, що осаджуються з низькотемпературної дугової плазми за атмосферного тиску, для зміцнення металевих поверхонь металообробного інструменту. Наведено дані з вдосконалення технологічного процесу за рахунок введення додаткових неорганічних реогентів.

УДК 621.729

Improving the technology of thin film silicon deposition of hardening coatings deposited from the arc plasma at atmospheric pressure / A.L. Golozubov, A.A. Golozubjva, E.E. Grechannikov

Results of use of technology of drawing the thin-film siliceous coverings besieged from low-temperature arc plasma with an atmospheric pressure, for hardening of metal surfaces of the metalworking tool are stated. Data on improvement of technological process at the expense of introduction of additional inorganic reagents are provided